

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 58073775
PUBLICATION DATE : 04-05-83

APPLICATION DATE : 28-10-81
APPLICATION NUMBER : 56171357

APPLICANT : NIPPON PEROXIDE CO LTD;

INVENTOR : USU EIJI;

INT.CL. : C23F 1/00

TITLE : SOFT ETCHING AGENT FOR COPPER

ABSTRACT : PURPOSE: To extend the life of a soft etching agent for copper clad laminates and to eliminate pollution problems in treatment of waste liquid by using a soln. of mineral acids (except hydrochloric acid) and H_2O_2 added with phenols, and aryl sulfonic acids as said agent.

CONSTITUTION: A soft etching agent prepd. by adding ≥ 1 kind compds. selected among phenols and aryl sulfonic acids to a soln. consisting of mineral acids (except hydrochloric acid) and H_2O_2 . Here, the suppression of foaming from the surface of copper by the noneffective decomposition of H_2O_2 , the suppression of the dissolving rate of copper and the roughening of surface are effected by the addition of phenols and aryl sulfonic acids. If copper clad laminates prior to electroless copper plating are dipped in such soft etching agent, the copper surfaces are roughened by the treatment in a short time. Since the stability of the H_2O_2 is good, the original effect is maintained even if the soln. is left standing during the use and the recovery of copper from the waste liquid is easy. In addition, this agent does not give rise to pollution problems.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

03

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭58—73775

⑫ Int. Cl.³
C 23 F 1/00

識別記号

庁内整理番号
6793—4K

⑬ 公開 昭和58年(1983)5月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭ 銅のソフトエッチング剤

⑮ 特 願 昭56—171357
⑯ 出 願 昭56(1981)10月28日
⑰ 発 明 者 高野三男
浦和市中尾2373
⑱ 発 明 者 日下部良

郡山市横塚5—2—15

⑲ 発 明 者 薄栄司
郡山市横塚5—2—15
⑳ 出 願 人 日本パーオキサイド株式会社
東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

明 細 書

1 発明の名称

銅のソフトエッチング剤

2 特許請求の範囲

1 硫酸(塩酸を除く)および過酸化水素からなる溶液に、フェノール類およびアリアルスルホン酸類から選ばれた化合物を1種、又は2種類以上添加することを特徴とする銅のソフトエッチング剤。

2 過酸化水素イオンを更に添加することを特徴とする、特許請求の範囲第1項記載の、銅のソフトエッチング剤。

3 発明の詳細な説明

本発明は、銅のソフトエッチング剤に関するものである。

プリント配線板を作製するに際し、回路の精密化に伴い、銅強積層板に孔あけ等の加工をした後、これに無電解銅メッキをはじめとする種々のメッキ加工を行なうことが多くなっている。この場

合、銅強積層板の銅ハク表面の酸化被膜や汚れを取り除き、表面を荒らし、無電解メッキの密着性を向上させるため表面をこく抜く腐シヨクさせる、いわゆるソフトエッチングという工程があり、この工程は不可欠で重要なものである。

このソフトエッチング剤としては、従来、過硫酸アンモニウムが広く用いられているが、液寿命が短く、頻りに補充する必要があり、廃液処理にも問題があった。

このような欠点を排除するために、発明者らは硫酸(塩酸を除く——以下単に硫酸と称す)、過酸化水素溶液に注目した。しかしこの硫酸、過酸化水素溶液は、銅の溶解速度が速く、銅表面の粗化もそれほどなされず、さらに溶解に際し、過酸化水素の無効分解により銅表面から酸素の気泡が発生し一部それらが銅表面に付着すること等により均一な表面が得られにくい。又これらの気泡はミストの飛散へとつながり作業環境の悪化等種々の問題があった。

本発明者らは、これらの問題を解決するため

鋭意研究した結果、硫酸、過酸化水素溶液において過酸化水素の無効分解による銅表面からの気泡の発生を抑制するとともに銅の溶解速度を抑制し、銅表面を粗化できる本発明に到達した。

すなわち、本発明は、硫酸、過酸化水素からなる液に、過酸化水素の無効分解による銅表面からの気泡の発生を抑制、銅の溶解速度抑制、表面粗化の目的でフェノール類およびアリアルスルホン酸類から選ばれた化合物を1種又は2種以上添加することを特徴とする、銅のソフトエッチング剤である。この溶液において遊離塩素イオンを適量添加すれば、さらに銅の溶解速度を抑制し、希望する溶解速度が得られるとともに、銅の表面はさらに粗化される。

本発明で使用する硫酸および過酸化水素の濃度範囲は、1～500g/lであり、フェノール類、アリアルスルホン酸類の濃度範囲は、0.1～100g/lである。また遊離塩素イオンの濃度範囲は、0.1～1000ppmであり、処理温度は、5～60°Cである。各成分の好ましい濃

度および好ましい処理温度の設定は、作業性、経済性の観点から、硫酸10～300g/l、過酸化水素10～300g/l、フェノール類、アリアルスルホン酸類1～50g/l、遊離塩素イオン0.1～200ppmであり、処理温度は20～40°Cである。

本発明に使用する硫酸としては、硫酸、硝酸、リン酸等があげられ、これらの混酸も使用できる。

フェノール類としては、フェノール、3,5-キジフェノール、カテコール、レゾルジシン、ヒドロキノン、ピロガロールがあり、アリアルスルホン酸類としては、ベンゼンスルホン酸、スルホサリチル酸、*p*-ベンゼン^ジスルホン酸、*n*-エチル⁴-スルホベンゼン、*p*-フェノールスルホン酸、*p*-クレゾールスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、等であるが、過酸化水素-硫酸溶液においてある程度の溶解度を有するものでなければならぬ。

また、これらのフェノール類およびアリアルスルホン酸類は、過酸化水素の安定剤としても作用

し、本発明を一層有用ならしめるものである。

遊離塩素イオンとしては、過酸化水素-硫酸溶液に可溶性の塩化物あるいは、実質的に液中で塩素イオンを遊離する無機、有機化合物で、過酸化水素の分解に対して不活性な塩化物を使用することが望ましく、この意味からいって一般的に塩化物である塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、および塩酸等が適当である。

銅のソフトエッチングは、本発明のソフトエッチング剤に無電解銅メッキ前の銅張積層板を浸せきすることによって行ない得る。

本発明によれば、数十秒～数分の処理により銅表面を粗化し、その後活性化処理を施し、無電解銅メッキを行なえば、充分な密着強度が得られる。

また、過酸化水素の安定性が良いため、使用中溶液を2～3週間放置しても効力を失する事なく使用できる。また、エッチング処理によって消耗された溶液成分を適宜補充する等の方法によりコントロールされた状態で連続的な処理も可能である。

さらに、操作が簡単であること、硫酸、過酸化水素を基本成分とするため銅の回収が容易であること公害問題を引き起こすことのないこと等実用上多くの価値を有するソフトエッチング剤を提供するものである。

以下に本発明を参考例および実施例により詳しく説明する。

参考例 1

過酸化水素 60g/l、硫酸 20g/l の組成液に、フェノール 10g/l を添加した液、P-フェノールスルホン酸 10g/l を添加した液、P-ートルエンスルホン酸 10g/l を添加した液、無添加の液、以上四種の液に、銅張積層板を 30°C にてそれぞれ浸せきしたときの 30 分間におけるガス発生量を測定したところ、第一表のような結果となった。

第一表

添 加 剤 名	添加量 (g/l)	ガス発生量
フェノール	10	15
P-フェノールスルホン酸	10	7
P-ートルエンスルホン酸	10	5
無添加	---	100

※ 無添加を 100 とする

ここで、銅表面の発泡状態は、無添加 > フェノール > P-フェノールスルホン酸 > P-ートルエンスルホン酸の順であり、P-ートルエンスルホン酸を添加したものは、ほとんど発泡しなかった。

実施例 1

過酸化水素 40g/l、硫酸 200g/l、フェノール 5g/l の組成液に銅張積層板を 60 秒浸せきし、電子顕微鏡にて表面状態を観察した所非常に荒れていた。又、このものに無電解銅メッキを 5μ 施し、続いて電解銅メッキを 30μ 施したものは、充分な密着強度をもっていた。

実施例 2

過酸化水素 70g/l、硫酸 150g/l、P-ートルエンスルホン酸 20g/l、P-フェノールスルホン酸 10g/l、塩化アンモニウム 4g/l からなる組成液に銅張積層板を 90 秒浸せきした所、表面は非常に荒れていた。又、このものに無電解銅メッキおよび電解銅メッキをそれぞれ 5μ、および 30μ 施したものは、充分な密着強度をもっていた。

特開昭 58- 73775 (3)

参考例 2

過酸化水素 60g/l、硫酸 200g/l、P-ートルエンスルホン酸 10g/l、P-フェノールスルホン酸 5g/l の組成液に塩化アンモニウムを各々 0、2、3、4、7 ppm 添加したときの 30°C における銅の溶解速度は、第二表のような結果となった。

第二表

NH ₄ Cl 添加量 (ppm)	0	2	3	4	7
溶解速度 (μ/min)	5.71	3.04	2.13	1.55	0.77

実施例 3

過酸化水素 60g/l、硫酸 100g/l、硫酸 70g/l、P-ートルエンスルホン酸 10g/l、塩化ナトリウム 3ppm からなる組成液に銅張積層板を 60 秒浸せきした所表面は非常に荒れていた。又、このものに無電解銅メッキおよび電解銅メッキをそれぞれ 5μ、30μ 施したものは充分な密着強度をもっていた。

THIS PAGE BLANK (USPTO)